

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04354521  
PUBLICATION DATE : 08-12-92

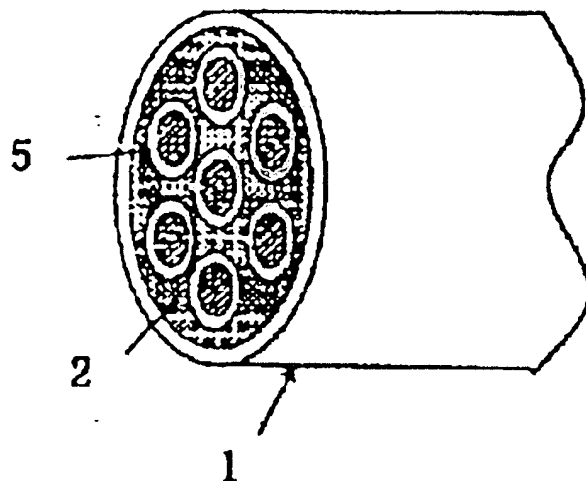
APPLICATION DATE : 01-06-91  
APPLICATION NUMBER : 03157642

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : KANAZAWA SHINICHI;

INT.CL. : B01D 63/02 B01D 63/00

TITLE : HOLLOW FIBER TYPE POROUS  
SEPARATING MEMBRANE ELEMENT  
AND PRODUCTION THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To provide the hollow fiber type porous separating membrane element made of a fluororesin which is greatly improved in heat resistance and chemical resistance and to provide the process for producing the hollow fiber type porous separating membrane element including a stage for forming the terminal sealing part of the hollow fiber type porous separating membrane element made of the fluororesin by fine molding by using a hot meltable resin, such as a hot meltable fluororesin.

CONSTITUTION: This hollow fiber type porous separating membrane element is constituted by sealing the spacings between the hollow fiber type porous separating membranes and the spacings between the hollow fiber type porous separating membranes 5 and an outside cylinder by the hot meltable fluororesin 2 which is melt-molded at least at the terminal of the hollow fiber type porous separating membrane element formed by housing the bundle of the hollow fiber type porous separating membranes 5 made of the fluororesin into the outside cylinder 1. The process for producing this element is provided.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354521

(43) 公開日 平成4年(1992)12月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 63/02		6953-4D		
63/00	5 0 0	8014-4D		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-157642

(22) 出願日 平成3年(1991)6月1日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 金澤 進一

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

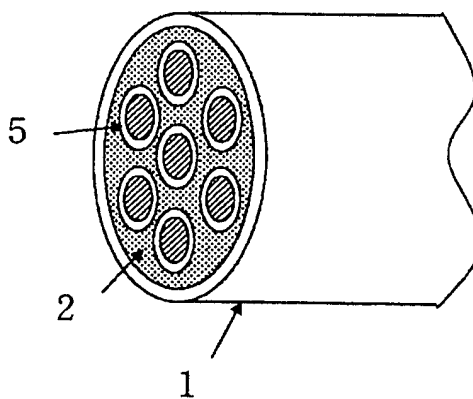
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 中空糸状多孔質分離膜エレメントおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐薬品性が大幅に改善されたフッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜エレメントを提供すること。また、熱溶解性フッ素樹脂などの熱溶解性樹脂を用いて、微細成型加工により、フッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜エレメントの末端封止部を形成させる工程を含む中空糸状多孔質分離膜エレメントの製造方法を提供すること。

【構成】 外筒内にフッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜の束を収納した中空糸状多孔質分離膜エレメントにおいて、その少なくとも一方の末端部において、中空糸状多孔質分離膜相互の間隙および中空糸状多孔質分離膜と外筒の間隙を溶融成型された熱溶解性フッ素樹脂により封止して成る中空糸状多孔質分離膜エレメント、およびその製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外筒内にフッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜の束を収納した中空糸状多孔質分離膜エレメントにおいて、その少なくとも一方の末端部において、中空糸状多孔質分離膜相互の間隙および中空糸状多孔質分離膜と外筒の間隙を溶融成型された熱溶融性フッ素樹脂により封止して成ることを特徴とする中空糸状多孔質分離膜エレメント。

【請求項2】 所定形状に溶融成型された熱溶融性樹脂を外筒の末端部に挿入し、該熱溶融性樹脂を加熱溶融しながら、フッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜の束を外筒の他端から挿入し、自重、加重、引力またはこれらの組合わせにより熱溶融性樹脂中に埋設させて熱溶融性樹脂による末端封止部を形成させることを特徴とする中空糸状多孔質分離膜エレメントの製造方法。

【請求項3】 所定形状に溶融成型した熱溶融性樹脂を加熱溶融しながら、その上にフッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜の束を収納した外筒を載置し、自重、加重、引力またはこれらの組合わせにより末端部を該熱溶融性樹脂中に埋設させて熱溶融性樹脂による末端封止部を形成させることを特徴とする中空糸状多孔質分離膜エレメントの製造方法。

【請求項4】 フッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜の熱溶融性樹脂中に埋入する端部を予め該熱溶融性樹脂と同じ材質の熱溶融性樹脂収縮チューブで被覆しておくこと特徴とする請求項2または3記載の中空糸状多孔質分離膜エレメントの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、中空糸状多孔質分離膜エレメントに関し、さらに詳しくは、ガス分離膜、透析膜、逆浸透膜、限外濾過膜、精密濾過膜などとして用いられるフッ素樹脂製の中空糸状多孔質分離膜を用いた耐熱性、耐薬品性に優れた中空糸状多孔質分離膜エレメントに関する。

## 【0002】

【従来の技術】中空糸状多孔質分離膜は、中空繊維の壁部を選択性透過膜として利用する分離膜であり、ガス分離膜、透析膜、逆浸透膜、限外濾過膜、精密濾過膜などとして用いられている。この中空糸状多孔質分離膜は、単位体積当たりの膜面積を増大させるために、中空糸型モジュール化して実用に供している。

【0003】中空糸型モジュールは、中空糸状多孔質分離膜（中空糸）の束を円筒状等の耐圧性の外筒に収納したエレメントを含み、膜の充填密度が高く、例えば、水、ジュース、酒あるいは溶剤等の液体の有用物を塵埃、雑菌等から分離する濾過装置の小型化を計ることができる他、耐圧性に優れているため、半導体、食品、その他の分野で多く用いられている。特に、フッ素樹脂などの疎水性樹脂からなる中空糸状多孔質分離膜は、耐薬

品性に優れていることから賞用されている。

【0004】中空糸型モジュールにおいては、多数の中空糸状多孔質分離膜の束を円筒等の外筒に収納したエレメントを用いており、中空糸状多孔質分離膜の一端を熱融着封止した閉鎖型の内圧式分離膜エレメントや両端の開口部を開放した内圧循環式分離膜エレメントなどがある。これらのエレメントでは、多数の中空糸状多孔質分離膜の束を外筒に収納し、その一端または両端部において、中空糸状多孔質分離膜相互の間隙および中空糸状多孔質分離膜と外筒の間隙を封止剤等で封止している。

【0005】従来、外筒と中空糸束との間隙や中空糸束相互の間隙を封止する方法として、封止剤としてエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等の低粘度の樹脂を末端部に注入し、静置あるいは遠心力により、間隙に充分充填させた後、加熱硬化させる方法が知られている（特公昭44-5526号、特公昭56-40602号）。

【0006】ところが、封止剤として使用するこれらの樹脂は、耐熱性や耐薬品性の点で充分ではなく、酸やアルカリを含む溶液または有機溶剤を溶媒や洗浄液として使用したり、あるいは蒸気滅菌したりする分野に適用するには、制限があった。すなわち、エポキシ樹脂は、比較的耐熱性に優れているものの、強酸、強アルカリおよび一部の溶剤にもろく、また、皮膚感作性があり、薬品や食品分野への適用は制限される。ウレタン樹脂は、耐熱性が不充分であり、しかも強酸、強アルカリおよび一部の溶剤に耐性を持たない。シリコン樹脂は、耐溶剤性に劣る。

【0007】一方、中空糸状多孔質分離膜エレメントの封止剤として熱溶融性樹脂を使用する場合には、（1）糸束を収納した外筒を型内に配置し、樹脂を加熱溶融して流し込む射出成型または押出成型による方法、（2）糸束を収納した外筒を型内に配置し、粉状、粒状またはペレット状の樹脂を型に入れて加熱溶融し、樹脂中に含まれる気泡を脱泡する方法、（3）予め蜂の巣状の貫通孔を有する樹脂を成型し、中空糸を孔中に装着してから熱溶融する方法等がある。

【0008】しかしながら、（1）の方法では、熱溶融性樹脂の粘度が高い場合には、外筒と中空糸束や中空糸束相互の間隙などの細い間隙に樹脂を侵入させることが困難である。（2）の方法では、一度入った気泡を高粘度の樹脂から抜くことは困難であり、封止が不完全となる。（3）の方法では、多数の貫通孔を高密度で作成すること自体が困難であるとともに、気泡の混入が避けられず、しかも間隙を完全に封止することが難しい。したがって、これらの方法によっては、熱溶融性樹脂を用いて封止部を微細成型することができず、中空糸の充填率を上げることもできない。

【0009】中空糸状多孔質分離膜エレメントの最大の長所は、単位体積当たりの膜面積を増大できることであ

るが、そのためには、外筒内に中空系を高度に充填することが不可欠であり、中空系の充填率（エレメント内体積に対する、中空系の内腔を含む体積の合計の割合）は一般に50%以上とする必要があるとされている。しかし、封止剤として熱溶融性樹脂を用い高充填率の中空系状多孔質分離膜エレメントを作成することは極めて困難である。特に、耐熱性や耐薬品性に優れた熱溶融性樹脂は、一般に高融点・高粘度であるため、従来公知の成型法により封止剤として使用することは、実際には無理であった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、耐薬品性が大幅に改善されたフッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜エレメントを提供することにある。また、本発明の目的は、熱溶融性フッ素樹脂などの熱溶融性樹脂を用いて、微細成型加工により、フッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜エレメントの末端封止部を形成させる工程を含む中空系状多孔質分離膜エレメントの製造方法を提供することにある。

【0011】熱溶融性フッ素樹脂は、耐熱、耐薬品性に優れているが、一般に高融点・高粘度であるため、前記した射出成型法、押出成型法、粉末成型法などによって、中空系状多孔質分離膜エレメントの末端封止部を形成させることは極めて困難であり、満足のいく製品を得ることはできない。例えば、FEP（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体）の成型用樹脂の比溶融粘度は、通常、 $10^4 \sim 10^5$ ポアズと高く、溶融させても加圧なしではほとんど流動性はない。したがって、熱溶融性フッ素樹脂を中空系状多孔質分離膜エレメントの末端封止用の封止剤として使用するには、細かい隙間に樹脂を侵入させるために高圧が必要であり、従来の成型技術では事実上不可能であると考えられていた。

【0012】ところが、本発明者の研究結果、熱溶融性樹脂を予め円柱状や平板状などの所定の形状に溶融成型した成型品を用い、これを加熱溶融状態にしながら、フッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜の束または該中空系束と外筒を自重、加重、引力またはこれらの組合せにより熱溶融性樹脂中に埋設させることにより、該熱溶融性樹脂による末端封止部を形成できることを見出した。

【0013】自重、加重または引力を付与するには、中空系内腔にステンレス棒などの支持棒を挿入したり、中空系の先端に重りをつけたりする方法などがある。そして、系束等を熱溶融性樹脂中に埋設した後には、先端の余分な部分を切除除去し、支持棒を除去することなどにより、少なくとも一方の末端部において、中空系状多孔質分離膜相互の間隙および中空系状多孔質分離膜と外筒の間隙を溶融成型された熱溶融性樹脂により封止した中空系状多孔質分離膜エレメントが得られる。

【0014】この方法によれば、封止剤として、耐熱

性、耐薬品性に優れた熱溶融性フッ素樹脂などの熱溶融性樹脂を用い、気泡がなく封止が完全で、高充填率の中空系状多孔質分離膜エレメントを製造することができる。w本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、外筒内にフッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜の束を収納した中空系状多孔質分離膜エレメントにおいて、その少なくとも一方の末端部において、中空系状多孔質分離膜相互の間隙および中空系状多孔質分離膜と外筒の間隙を溶融成型された熱溶融性フッ素樹脂により封止して成ることを特徴とする中空系状多孔質分離膜エレメントが提供される。

【0016】また、本発明によれば、所定形状に溶融成型された熱溶融性樹脂を外筒の末端内部に挿入し、該熱溶融性樹脂を加熱溶融しながら、フッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜の束を外筒の他端から挿入し、自重、加重、引力またはこれらの組合せにより熱溶融性樹脂中に埋設させて熱溶融性樹脂による末端封止部を形成させることを特徴とする中空系状多孔質分離膜エレメントの製造方法が提供される。

【0017】さらに、本発明によれば、所定形状に溶融成型した熱溶融性樹脂を加熱溶融しながら、その上にフッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜の束を収納した外筒を載置し、自重、加重、引力またはこれらの組合せにより末端部を該熱溶融性樹脂中に埋設させて熱溶融性樹脂による末端封止部を形成させることを特徴とする中空系状多孔質分離膜エレメントの製造方法が提供される。

【0018】以下、本発明について詳述する。本発明で使用するフッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜は、特に限定されず、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製中空系など従来公知のものが使用できる。また、円筒状などのエレメント外筒の材質としては、耐熱性、耐薬品性に優れたステンレス等の金属やPTFE、FEP、PFA（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）などのフッ素樹脂が好ましい。

【0019】本発明において封止剤として使用される熱溶融性樹脂としては、例えば、FEP、PFA、ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、PVdF（ポリビニリデンフルオライド）等の熱溶融性フッ素樹脂を挙げることができる。これらの中でも、蒸気滅菌への耐性を基準にした耐熱性と、酸、アルカリおよび溶剤に対する耐薬品性の観点から、FEPとPFAが最も適している。

【0020】また、フッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜と封止剤として用いる熱溶融性樹脂は、親和性が高い組合わせのもの程良く、同種の樹脂とすることが望まし

い。例えば、PTFE中空系を使用した場合、封止剤としては、FEPやPFAが最適である。異種、異性質の組み合わせの時は、中空系表面を処理してできるだけ親和性を上げることが望ましい。

【0021】以下、図面を参照しながら、本発明の中空系状多孔質分離膜エレメントとその製造方法について説明する。図1は、本発明の中空系状多孔質分離膜エレメントの末端封止部を示す略図である。エレメント外筒1内に収納された多数のフッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜5は、エレメントの末端部で熱溶融性樹脂2により中空系状多孔質分離膜5相互の間隙および中空系状多孔質分離膜5と外筒1の間隙が封止されている。

【0022】図2～図4に、本発明の製造方法の1実施例を示す。熱溶融性樹脂は、高融点・高粘度のものであっても、円柱状や平板状などの成型品であれば、押出成型や射出成型などの一般的溶融加工法により容易に所定形状に溶融成型できる。そこで、図2に示すように、予め熱溶融性樹脂を用いて、エレメント外筒の内部に挿入できる大きさの円柱状成型品2を溶融成型により作成しておき、これを外筒1の末端内部に挿入する。円柱状成型品の一部は外筒1からはみ出るようにしておき、凹状の樹脂受部を有する耐熱性の受皿3で蓋をする。ついで、受皿が下になるように配置し、加熱用ヒーター4で熱溶融性樹脂を加熱溶融させ、外筒内部に円柱状に広がった状態としておく。

【0023】一方、フッ素樹脂製の中空系状多孔質分離膜5の内腔に、ステンレス等の金属やセラミック等の熱に強い材質からなる支え棒6を挿入し、この中空系の束を外筒1の一端から挿入し、加熱溶融している熱溶融性樹脂の表面に置くと、この束は自重でゆっくりと熱溶融性樹脂の中へ沈んで行く(図3)。この沈降は急速に行なうと気泡をまき込む恐れがあるため、ゆっくりと沈降するように沈降速度を制御して行なうことが望ましい。

【0024】中空系束の先端部が外筒1の先端よりも下の位置に来るまで充分に沈降し、熱溶融性樹脂中に埋設されたところで、加熱を止めて室温に戻す。ついで、受皿3を外し、図4に示すように、外筒1の先端よりも先の余分な箇所7を切断除去した後、中空系5内に挿入してある支え棒6を抜き去れば、末端部において、中空系相互の間隙および中空系5と外筒1の間隙を熱溶融性樹脂2により封止されたエレメントが得られる。図5は、エレメント末端部の完成図である。

【0025】本発明の製造方法においては、この支え棒は必ずしも必要ではなく、例えば、図6に示すように、中空系の先端に充分な重さの重り10を接続しても、上記同様の方法が可能である。この重りを磁力によって引かれる金属製とすれば、下方から磁界をかけて引っ張ってやることもできる。また、他の方法としては、中空系の内径とほぼ等しいかやや細い金属等の棒を、予め熱溶融性樹脂に貫通させておいて、この棒を中空系の内腔に

挿入し、この棒を下方から引っ張ることにより、中空系を樹脂内に埋設させることもできる。

【0026】図7は、本発明の製造方法の他の実施例を示す図である。前記の方法は、中空系の束を熱溶融性樹脂内に沈降させる方法であったが、予めエレメント外筒内に中空系の束を挿入しておいてエレメント外筒ごと、溶融状態の樹脂内に沈降させて末端封止部を成型することも可能である。

【0027】図7に示すように、予め平板状に溶融成型した熱溶融性樹脂成型品9を受皿10に入れて、加熱用ヒーター4で加熱溶融する。一方、内腔にステンレス棒などの支え棒6を挿入した中空系5の束を外筒1内に入れ、その先端部分を外筒より外部に露出させておく。このような状態の外筒と中空系の束を熱溶融性樹脂成型品の上に載置すれば、自重により先端部分が樹脂内に沈降し埋設される。

【0028】外筒1と中空系束が充分に沈降し、その先端部が熱溶融性樹脂中に埋設されたところで、加熱を止めて室温に戻す。ついで、受皿10を外し、外筒1の先端よりも先の余分な箇所を切断除去した後、中空系5内に挿入してある支え棒6を抜き去れば、末端部において、中空系相互の間隙および中空系5と外筒1の間隙を熱溶融性樹脂9により封止されたエレメントが得られる。

【0029】この方法は、両端に中空系の開口部を持つ中空系状多孔質分離膜エレメントの作成においては、必要な方法でもある。というのは、エレメント片端を封止成型後、さらに他端を封止成型する際には、すでに外筒と中空系の束が片端において封止されて一体化しているからである。

【0030】また、本発明の製造方法を実施する際には、封止剤の樹脂と同じ材質の熱収縮チューブを、予め中空系の端部の封止剤と接着する側に被覆しておくこと、中空系と封止剤の樹脂との親和性が増し、成型時間の短縮、中空系充填率の向上を図ることができる。

【0031】本発明の製造方法による中空系状多孔質分離膜エレメントは、従来品と同様の50～60%の中空系充填率を保持することができる。

【0032】本発明による製造方法は、次の点で従来の方法よりも優れている。(1)熱溶融性樹脂の溶融成型品が円柱状または平板状などと簡単であるため、高粘度の熱溶融性樹脂でも成型が容易である。(2)封止剤の熱溶融性樹脂を予めバルク状に成型するため、気泡がなく封止が完全である。(3)封止成型する際に、高粘度で流動性の乏しい樹脂に圧力を加えるのではなく、外筒や中空系等の固体に力を加えるため、高圧や強い力は必要がない。

【0033】したがって、本発明の製造方法においては、従来、高粘度であるため微細成型が困難であるとされていた熱溶融性フッ素樹脂を、中空系状多孔質分離膜

エレメント末端の封止剤に使用することができるため、従来使用されていたエポキシ樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等を封止剤としたものと比べて耐熱性、耐薬品性を大きく改善することができる。そして、特に、熱溶解性樹脂として、FEPやPFAを用いると、強酸性、強アルカリ性の溶液またはあらゆる溶剤を溶媒とする分離・濃縮用途に使用可能であり、また、蒸気滅菌を繰り返し行なうことが可能な中空系状多孔質分離膜エレメントが得られる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明について、実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0035】【実施例1】

中空系状多孔質分離膜として、気孔率65%、平均孔径0.8μm、内径2mm、外径3mmのPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）多孔質チューブを用い、末端封止剤としてFEP（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体）からなる9.5mmφ×40mm高の円柱状成型品を用いた。

【0036】内径9.5mmφのステンレス製（SUS304）外筒の片端に上記FEP成型品を半ば挿入し、内径9.5mmφ×10mm高の受け皿で蓋をして、受け皿と外筒を接続し、受け皿が下になるように設置した（図2）。

【0037】外筒および受け皿をバンドヒーターで300℃に加熱して、そのまま8時間放置した。FEP成型品が溶融状態になったところで、上記中空系状多孔質分離膜に2mmφのステンレス棒を挿入し、両端を針金で固定したものを586本束ねて、外筒内へ上方より挿入し、溶融しているFEP成型品内へ1cm/時の速度でゆっくり沈降させていった。受け皿底面に到達したところで、バンドヒーターを切り、室温に戻るまで自然放置した。

【0038】その後、受け皿をはずして、外筒よりはみ出ているFEP成型品部分および中空系内腔にステンレス棒を挿入した中空系端部を外筒端面で切断除去し、挿入したステンレス棒を抜き去った（図4）。

【0039】中空系の他端を熱融着させて封止し、さらに、熱融着端側の外筒をステンレス製の蓋で密封して、閉鎖型の内圧式中空系状多孔質分離膜エレメントを得た。図1に本発明の中空系状多孔質分離膜エレメントの末端部断面を示す。

【0040】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に気泡は見られず、樹脂と中空系および外筒との接着性も良好であった。また、中空系内腔への封止樹脂の侵入はなかった。

#### 【0041】【実施例2】

中空系状多孔質分離膜および封止剤は、実施例1と同様とし、内径20mmφのステンレス製外筒、20mmφ

×40mmの円柱状FEP成型品、21本の中空系を用いて実施例1と同様にして末端封止部を成型した。この時は、ステンレス棒は抜き去らずに置いた。

【0042】次に70mm角40mm高さのFEP平板状成型品を用意し、これを70mm角の金属製容器に入れ、300℃の熱風恒温槽内で急速溶融させ、取り出した後に、バンドヒーターにて300℃に容器および外筒を加熱した。加熱を継続しながら、上記の片端を封止した側を上にして、溶融状態のFEP成型品上に載置し樹脂内に外筒および中空系の束を1cm/時の速度で沈降させた。この際、中空系は、外筒の下端部より約1cm突き出すようにした。中空系束の先端が金属容器の底面に到達した後にバンドヒーターを切り、室温に戻るまで自然放置した（図7）。

【0043】その後、外筒下端端面で中空系束およびFEP封止部成型品の不要部分を切断除去し、ステンレス棒を抜き去って、内圧循環式中空系状多孔質分離膜エレメントを得た。

【0044】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に気泡は見られず、樹脂と中空系および外筒との接着性も良好であった。また、中空系内腔への封止樹脂の侵入はなかった。

#### 【0045】【実施例3】

中空系状多孔質分離膜として、気孔率60%、平均孔径0.45μm、内径3.5mm、外径5mmのPTFE多孔質チューブを用い、封止剤としてFEPを用いた。実施例1と同様の内径9.5mmφのステンレス製外筒、FEP円柱状成型品、受け皿を設置し、バンドヒーターでFEPを溶融させた。上記多孔質チューブの片端に図6に示すような形状の3.5mmφのチューブ挿入部と先端部を円錐状に削った5mmφの真鍮製の重りを接続したものを185本、溶融状態のFEP中に沈降させた。また、エレメントの他端も実施例2と同様に、120mm角×40mmのFEP成型品、内付120mm角の金属容器を用いて、0.2cm/時の速度で沈降させ、不要部分を切断除去し、内圧循環式中空系状多孔質分離膜エレメントを得た。

【0046】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に気泡は見られず、樹脂と中空系および外筒との接着性も良好であった。また、中空系内腔への封止樹脂の侵入はなかった。

#### 【0047】【実施例4】

封止剤としてPFA（テトラフルオロエチレン／バフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）を用い、作製に際して、バンドヒーターを使用せず、315℃の熱風恒温槽内で封止剤を溶融させたこと以外は、実施例2と同様にして内圧循環式中空系状多孔質分離膜エレメントを得た。

【0048】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に気泡は見られず、樹脂と中

中空系および外筒との接着性も良好であった。また、中空系内腔への封止樹脂の侵入はなかった。

#### 【0049】【実施例5】

内径39mmφのPTFE製外筒を用い、中空系状多孔質分離膜は実施例3と同様のものを42本使用し、封止剤は39mmφ×40mm高のFEP円柱状成形品を用いた。また、バンドヒーターを使用せず、300℃の熱風恒温槽内で、実施例1と同様の操作を行ない、全てフッ素樹脂でできた閉鎖型内圧式中空系状多孔質分離膜エレメントを得た。

【0050】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に気泡は見られず、樹脂と中空系および外筒との接着性も良好であった。また、中空系内腔への封止樹脂の侵入はなかった。

#### 【0051】【比較例1】

中空系状多孔質分離膜、エレメント外筒、受け皿、ステンレス棒は実施例1と同様のものを使用した。ステンレス棒を中空系状多孔質分離膜内腔に挿入し、両端を針金で固定して586本束ねたものを、受け皿に垂直に立てたエレメント外筒内にいれた。その際、予め、外筒内には底から80mmの高さになるように粉状FEP（ダイキン社製、ネオフロンFEP）を入れたおいた。この状態で300℃の熱風恒温槽に入れ、1週間放置した後、室温に戻し、受け皿を取り除きエレメント外筒よりはみ出ているFEP部分を切断除去した。これ以後の操作は、実施例1と同様にした。

【0052】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に多数の気泡が見られ、中空系相互または中空系と外筒との間隙に全く封止樹脂のない部分があった。

#### 【0053】【比較例2】

実施例1と同様のFEP樹脂成形品をバイスで固定し、ドリル（ドリル刃径、2.8mm）で蜂の巣状（レンコン状）に貫通孔を開けた。実施例1と同様の586本分の孔を開けることを試みたが、孔と孔がつながった部分が多数発生した。この孔に、実施例1と同様に用意したステンレス棒を挿入・固定した中空系状多孔質分離膜を586本挿入した後、受け皿をつけて、垂直に立てたエレメント外筒内にいれた。バンドヒーターによる加熱以降の操作は、実施例1と同様にした。

【0054】得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に多数の気泡が見られ、中空系相互または中空系と外筒との間隙に全く封止樹脂のない部分があった。

#### 【0055】【比較例3】

内径9.5mm、深さ2.0mmの受け皿の側面に1.0mmφの孔をあけたものを受け皿として使用し、FEP成形品を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして中空系状多孔質分離膜、ステンレス棒、外筒、受け皿、およびバンドヒーターをセットした。

【0056】外筒および受け皿を300℃に加温しながら、1.0mmφのパイプで受け皿と接続した溶融押出機から、溶融状態のFEP樹脂を受け皿および外筒内に注入した。注入は、全354ml（9.5mmφ×50mm相当）を約1時間で行った。終了後、さらに24時間、300℃に保持し、受け皿をはずした後は実施例1と同様にしたが、FEP樹脂は中空系間および外筒の受け皿の孔と反対の端には注入されておらず、満足な末端封止部は作製できなかった。

#### 10 【0057】【比較例4】

実施例1と同様の中空系状多孔質分離膜を用いて、以下の工程で末端封止部がエポキシ樹脂製のエレメントを作成した。中空系状多孔質分離膜586本の両端を熱融着封止し、フッ素樹脂表面改質剤（調工社製、テトラエチ）にてその端の3～5cmを処理した後、実施例5のFEPの代わりにエポキシ樹脂（チバガイギー社製：CY-205・100重量部と、HY-974J・23重量部の混合物）を50℃に加温し、354mlを15分で注入した。

20 【0058】その後、75℃で3時間、さらに120℃で2時間保持してエポキシ樹脂を硬化させた。受け皿をはずして、外筒から出ているエポキシ樹脂部分を切断し、封止剤がエポキシ樹脂であること以外は実施例5と同じ構造の中空系状多孔質分離膜エレメントを得た。得られた中空系状多孔質分離膜エレメントは、その末端封止部の樹脂に気泡は見られなかった。

#### 【0059】＜物性の測定＞

##### 実施例1～5

30 実施例1～5で得られた中空系状多孔質分離膜エレメントを用いて、0.2kg/cm<sup>2</sup>でエアリークテストを行なったが、エアリークは認められず、末端封止が完全に行なわれていることが確認できた。

【0060】また、実施例1～5で得られた中空系状多孔質分離膜エレメントを用いて、膜間差圧4kg/cm<sup>2</sup>、400時間の条件で、水、40%アンモニア水、10%塩酸、アセトン、トルエン、ジエチルアミンの各透過試験を行なった後、再度エアリークテストを実施したところ、エアリークは認められなかった。

40 【0061】実施例5で得られた中空系状多孔質分離膜エレメントについては、濃硫酸、20%カセイソーダ、10%硝酸に3ヶ月浸漬後に、エアリークテストおよび5kg/cm<sup>2</sup>耐圧試験を行なったが、エアリークは認められなかった。

【0062】さらに、実施例1～5で得られた中空系状多孔質分離膜エレメントを用いて、150℃、湿度100%で1時間加熱後、急速冷却し、4℃に1時間保持後、再び150℃に加熱するヒートサイクルテストを1ヶ月行なった後、エアリークテストおよび5kg/cm<sup>2</sup>耐圧試験を行なったところ、エアリークは認められなかった。

## 【0063】比較例1~3

これに対して、比較例1~2得られた中空糸状多孔質分離膜エレメントを用いて、 $0.2 \text{ kg/cm}^2$ でエアリークテストを行なったところ、いずれにもエアリークが認められた。比較例3では、前記したとおり満足な末端封止部が作製できなかったため、エアリークテストは行なわなかった。

## 【0064】比較例4

比較例4得られた中空糸状多孔質分離膜エレメントを用いて、 $0.2 \text{ kg/cm}^2$ でエアリークテストを行なったところ、エアリークは認められなかった。しかしながら、膜間差圧  $4 \text{ kg/cm}^2$ 、400時間の条件で、水、40%アンモニア水、10%塩酸、アセトン、トルエン、ジエチルアミンの各濾過試験を行なった後、再度エアリークテストを実施したところ、40%アンモニア水、アセトン、ジエチルアミンの濾過で末端封止部のクラックとエアリークが認められた。特に、ジエチルアミンの濾過試験後には、末端封止部に多数のヒビ割れと一部欠損が認められた。

【0065】また、濃硫酸、20%カセイソーダ、10%硝酸に3ヶ月浸漬後に、エアリークテストおよび  $5 \text{ kg/cm}^2$  耐圧試験を行なったところ、同様に末端封止部のクラックとエアリークが認められた。さらに、ヒートサイクルテストでは、一日以内に末端封止部が破壊した。

## 【0066】

【発明の効果】本発明の中空糸状多孔質分離膜エレメントは、耐熱性、耐薬品性が改善され、末端部の封止も完全であるため、酸性やアルカリ性溶液および有機溶剤を溶媒または洗浄等に使用する場合、あるいは蒸気滅菌等の滅菌・殺菌を必要とする分離膜モジュールに好適である。

【0067】また、本発明の中空糸状多孔質分離膜エレメントの製造方法は、末端封止部の微細成型性を大幅に改善したものである。そのために、封止剤として高粘度の熱溶融性フッ素樹脂を使用しても、充填率の高い中空糸状多孔質分離膜エレメントを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の中空糸状多孔質分離膜エレメントの末端封止部の略図である。

【図2】本発明の製造方法の1実施例を説明した図である。

【図3】本発明の製造方法の1実施例を説明した図である。

【図4】本発明の製造方法の1実施例を説明した図である。

【図5】本発明の中空糸状多孔質分離膜エレメントの末端封止部の略図である。

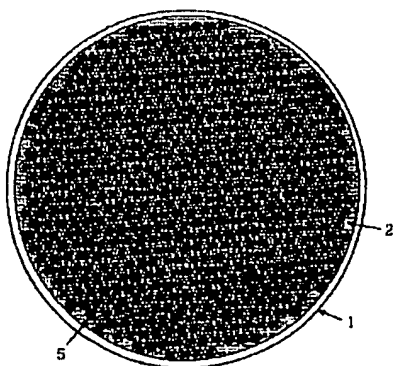
【図6】中空糸状多孔質分離膜に重りを挿入した図である。

【図7】本発明の製造方法の他の実施例を説明した図である。

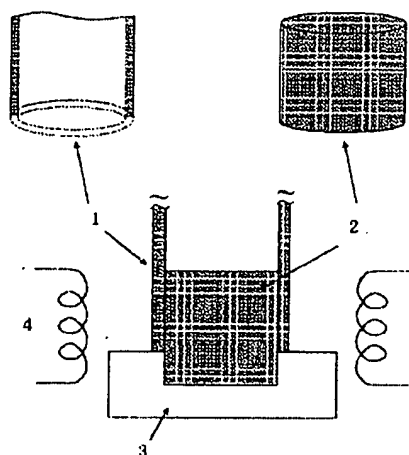
## 【符号の説明】

- 1 エレメント外筒
- 2 熱溶融性樹脂（円柱状成型品）
- 3 樹脂受け皿
- 4 加熱用ヒーター
- 5 中空糸状多孔質分離膜
- 6 支え棒
- 7 切断除去部
- 8 重り
- 9 熱溶融性樹脂（平板状成型品）
- 10 樹脂受皿

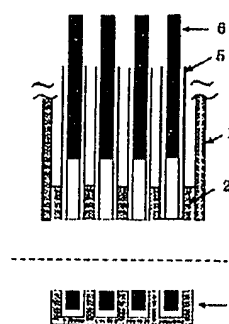
【図1】



【図2】



【図4】

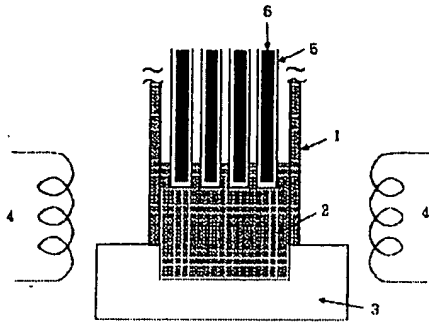




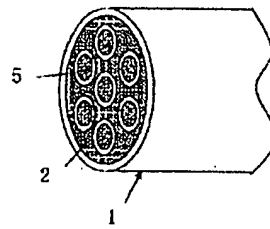
(8)

特開平4-354521

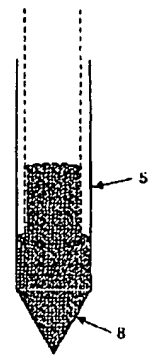
【図3】



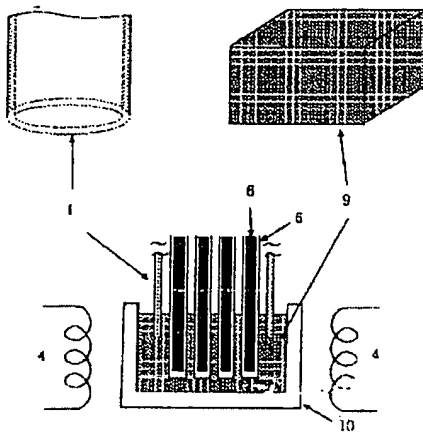
【図5】



【図6】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**